

05:06

Изменения элементного состава и микроструктуры мишени $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при магнетронном распылении

© Д.В. Мастеров, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, С.А. Павлов,
А.Е. Парафин, П.А. Юнин

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород
E-mail: masterov@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 13 мая 2013 г.

Методом рентгенофазового анализа и вторично-ионной масс-спектрометрии исследованы мишени высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, подвергшиеся ионно-плазменному распылению в магнетронной напылительной системе. Установлено, что в процессе магнетронного распыления на постоянном токе происходят диффузионное обеднение по кислороду и структурная перестройка поверхности мишени, вызываемые радиационным и тепловым воздействием бомбардирующих ионов. Предполагается, что такие изменения в мишени являются причиной снижения скорости роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленок.

Получение высококачественных эпитаксиальных пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) методом магнетронного распыления является сложным многофакторным процессом, включающим в себя ионное распыление мишени, транспорт распыленных атомов от мишени к подложке и эпитаксиальный рост пленки в условиях газового разряда. С точки зрения практического применения пленок в электронных устройствах очень важен вопрос о физических механизмах, определяющих скорость роста эпитаксиальных YBCO пленок, возможность ее увеличения и стабилизации при условии сохранения высоких структурных и электрофизических характеристик пленок. Известно, что скорость осаждения и свойства YBCO пленок зависят от физического состояния мишени, в частности от долговременных диффузионных изменений в составе мишени, вызванных ионным распылением [1,2]. Ранее в работе [3] обсуждалась динамика изменений скорости осаждения YBCO пленок и напряжения магнетронного разряда в зависимости от времени распыления мишени. Был

сделан вывод о влиянии диффузии кислорода в мишени на напряжение разряда и скорость роста пленок. В настоящей работе приводятся результаты новых исследований керамических YBCO мишеней, подвергшихся ионно-плазменному распылению в магнетронной напылительной системе в течение ≈ 100 h, методами рентгенофазового анализа и вторично-ионной масс-спектрометрии. Цель исследований состояла в уточнении и детализации изменений физического состояния мишени в процессе ее магнетронного распыления в среде Ag/O₂ и его влияния на скорость роста YBCO пленок.

Исследуемые дисковые YBCO мишени стехиометрического (1-2-3) состава использовались для получения сверхпроводящих пленок YBCO в установке напыления с планарной магнетронной системой на постоянном токе [4]. Размеры мишеней: толщина 4 и диаметр 42 mm. Ток магнетронного разряда составлял 400 mA. Пленки выращивались в смеси Ag(50%)/O₂ при рабочем давлении от 40 до 100 Pa. Скорость распыления мишени в таком режиме составляла $\approx 9 \mu\text{m/h}$. Критическая температура получаемых пленок имела значение $T_c = 87-92$ K, плотность критического тока $j_c = (1-3) \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, в зависимости от режима роста и типа подложки. Рентгенодифракционная полуширина кривой качания FWHM(005)YBCO, характеризующая разориентацию оси *c* блоков мозаики в получаемых пленках, составила от 0.15° до 0.5°.

Исследовались участки исходной, нераспылявшейся мишени и кольцевой зоны эрозии мишени, проработавшей в течение ≈ 100 h. Рентгеновский фазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Bruker D8 Discover в симметричной ($2\theta - \omega$) геометрии с зеркалом Гебеля и щелью 1.5 mm на первичном пучке. Щель перед детектором составляла 2 mm. На рис. 1 приведены спектры ($2\theta - \omega$) сканирования мишеней. Угловые положения и относительные интенсивности пиков на экспериментальном спектре новой мишени позволяют с большой степенью надежности идентифицировать образец как орторомбическую фазу YBa₂Cu₃O₇ из базы данных порошковой дифракции PDF-2, карточка PDF № 00-038-1433. Параметры элементарной ячейки фазы: $a = 0.3819$ nm, $b = 0.3886$ nm, $c = 1.1680$ nm. Приблизительная оценка размеров областей когерентного рассеяния, характеризующая степень кристаллического совершенства гранул мишени, по ширине пиков дает значение ≈ 40 nm. Положение, относительные интенсивности и ширина пиков в спектре распылявшейся мишени (спектр 2 на рис. 1) отличаются от соответствующих характеристик пиков у новой мишени.

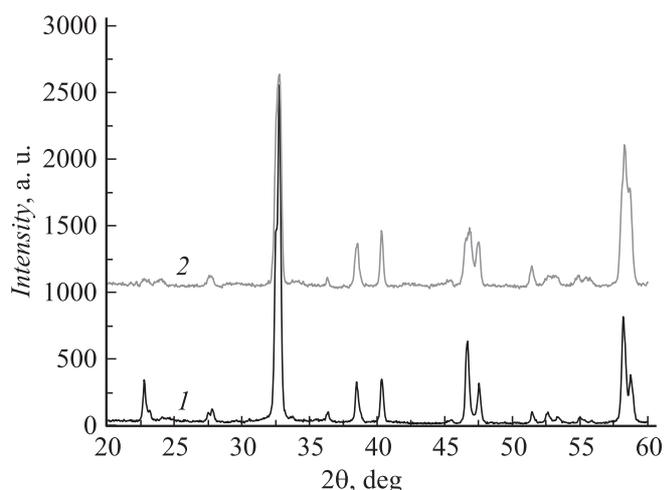


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры $\theta - 2\theta$ сканирования новой, нераспылявшейся YBCO мишени (1), и мишени, проработавшей в установке магнетронного распыления в течение ≈ 100 h (2).

По угловым положениям пиков на экспериментальном спектре можно идентифицировать образец рабочей мишени как орторомбическую фазу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$. Параметры элементарной ячейки фазы: $a = 0.3834$ nm, $b = 0.3881$ nm, $c = 1.1735$ nm. Следует отметить, что относительные интенсивности отражений от разных атомных плоскостей на экспериментальном спектре не соответствуют поликристаллу из базы данных PDF-2, карточка PDF-2 № 00-039-1434. Это может объясняться эффектом преимущественной ориентации кристаллитов в мишени после распыления. Часть кристаллитов может быть ориентирована не хаотически. Поэтому их вклад в дифракцию будет приводить к увеличению интенсивности соответствующих их ориентировке дифракционных пиков относительно порошкового образца без преимущественной ориентировки. Ширина пиков на дифрактограмме распылявшейся мишени больше, чем для новой мишени. Оценка размеров областей когерентного рассеяния для распылявшейся мишени по ширине пиков дает значение ≈ 30 nm.

По данным рентгенодифракционного анализа можно сделать следующие выводы:

1. В использованных режимах магнетронного распыления происходит обеднение зоны эрозии YBCO мишени кислородом. Так как глубина проникновения рентгеновского пучка дифрактометра составляет $\approx 10 \mu\text{m}$, можно заключить, что глубина обедненного по кислороду слоя имеет не меньшую величину. Это говорит о диффузионном характере изменения концентрации кислорода в мишени.

2. В процессе магнетронного распыления YBCO мишени в указанных режимах происходит структурная перестройка распыляемой поверхности, поскольку оценка размеров областей когерентного рассеяния по ширине пиков дает большие значения для новой мишени ($\approx 40 \text{ nm}$) и меньшие — для мишеней после распыления ($\approx 30 \text{ nm}$). Кроме того, сравнение относительных интенсивностей пиков для новой и рабочей мишеней позволяет предположить, что для рабочих мишеней характерно некоторое текстурирование материала, тогда как в новой мишени наблюдается хаотическая ориентировка кристаллитов.

3. Отсутствие дополнительных пиков в дифрактограммах свидетельствует о том, что исходная YBCO мишень не содержит каких-либо кристаллических фаз других материалов, например оксидов, и что такие фазы не образуются в мишени при магнетронном распылении в указанных режимах.

Для контроля был проведен рентгенофазовый анализ обратной, охлаждаемой стороны рабочей мишени. Результаты оказались такими же, как для образца исходной мишени.

Был проведен послойный элементный анализ этих же образцов мишеней методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Использовалась установка TOFSIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором. Образцы распылялись ионами Cs^+ с энергией 2 keV . Зондирование осуществлялось ионами Bi_1^+ (209 amu). Анализируемая область представляла собой квадрат со стороной от 20 до $80 \mu\text{m}$, что значительно больше характерного размера неоднородности, связанного с гранулированной структурой керамической мишени. На рис. 2 представлено распределение по глубине элементов матрицы и основных примесей в новой и рабочей YBCO мишенях. Для регистрации распределения иттрия использовались кластерные ионы YO, так как в отрицательной моде они имеют значительно большую интенсивность, чем Y. Регистрация распределения кислорода осуществлялась по линии изотопа ^{18}O ,

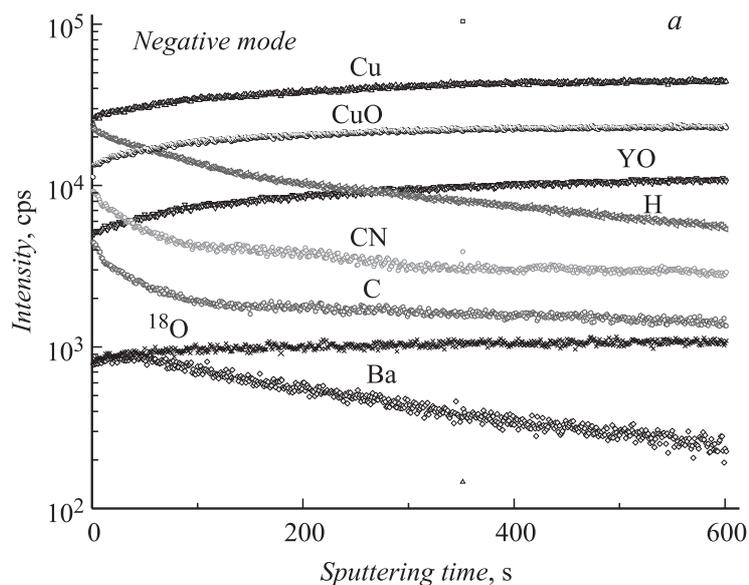


Рис. 2. ВИМС-профиль распределения по глубине элементов матрицы и основных примесей для новой, нераспылявшейся YBCO мишени (a) и мишени, проработавшей в установке магнетронного распыления в течение ≈ 100 h (b).

так как линия ^{16}O насыщена в связи с высокой интенсивностью и зависимость сигнала от времени исчезает.

Приведенные данные ВИМС-анализа образцов позволяют сделать следующие выводы:

1. Основными примесями в мишени являются H, C и N. Распределение этих примесей носит диффузионный характер и спадает от поверхности в глубь мишени. В обоих образцах присутствуют также примеси F, Cl, и Al (на рисунке не показаны). Концентрация элементов примесей в мишенях не превышает 10^{19} cm^{-3} .

2. Поскольку, согласно элементному профилю в зоне эрозии рабочей мишени (рис. 2, b), концентрация элементов матрицы практически не меняется с глубиной, можно сделать вывод, что использованный режим послойного ВИМС-анализа не вносит заметных искажений в распределение элементов в исследуемой структуре. Таким образом,

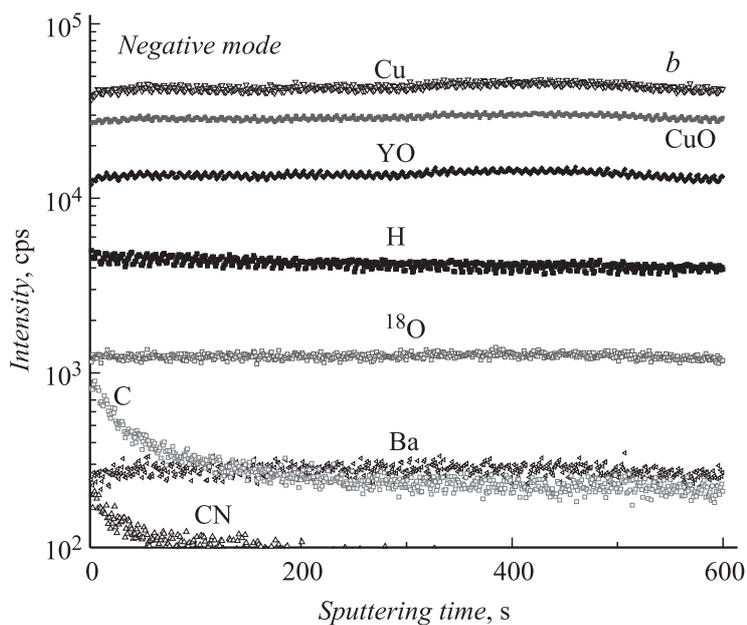


Рис. 2 (продолжение).

из элементного профиля новой мишени (рис. 2, *a*) можно заключить, что в исходной YBCO мишени существует поверхностный слой с измененной относительно объема концентрацией элементов матрицы: пониженным содержанием Cu и Y и повышенным — Ba. Глубина этого слоя может быть приблизительно оценена в $1\ \mu\text{m}$. Концентрация кислорода на поверхности исходной мишени несколько меньше объемной, что может быть связано с повышенной концентрацией загрязняющих примесей C и N.

3. Отношения концентраций элементов $^{18}\text{O}/\text{Cu}$, $^{18}\text{O}/\text{Y}$, $^{18}\text{O}/\text{Ba}$ в образце рабочей мишени в пределах ошибки измерений соответствует аналогичным отношениям в новой мишени, полученным по последним 50 с ВИМС-профиля, т. е. после стравливания поверхностного измененного слоя (рис. 2, *a*). Таким образом, стехиометрия рабочей мишени соответствует исходной, за исключением тонкого поверхностного слоя. Согласно данным рентгенофазового анализа обеднение по кислороду в

рабочей мишени, рассчитанное по формульным единицам, составляет величину $\approx 6.5\%$, что находится в пределах ошибки ВИМС-анализа. Кроме того, в масс-спектре рабочей мишени не было обнаружено каких-либо новых пиков кластерных ионов, содержащих атомы кислорода, что могло бы указывать на образование в процессе магнетронного распыления мишени оксидов либо других соединений. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа образцов.

В работе [3] было показано, что за первые 20–25 h распыления YBCO мишени в указанных режимах скорость осаждения YBCO пленок уменьшается в 2–2.5 раза. Уменьшение скорости осаждения коррелирует со снижением напряжения магнетронного разряда U на 15–20%. Кроме того, в начале нового цикла напыления напряжение U_1 всегда выше, чем в конце предыдущего U_2 , на 15% и более. Причем разница между этими значениями, а также крутизна зависимости напряжения разряда от времени $U(t)$ определяются как продолжительностью рабочего цикла, так и в большей мере продолжительностью перерыва между циклами: чем длительнее перерыв, тем медленнее снижается напряжение. Временные масштабы изменений указывают на их диффузионный характер. Исходя из полученных данных рентгенофазового анализа, можно сделать вывод, что такие изменения напряжения разряда и скорости осаждения пленок обусловлены обеднением приповерхностной области мишени кислородом в процессе ее магнетронного распыления. Помимо радиационного воздействия, здесь следует учитывать и нагрев поверхности, так как средняя плотность выделяемой на мишень мощности в используемых режимах составляет величину до $15 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. В то же время возможным влиянием нагревателя подложек на потерю кислорода мишенью можно пренебречь, так как характер зависимостей $U(t)$ сохранялся и при отключенном нагреве подложек.

Хорошо известно, что снижение концентрации кислорода в материале YBCO приводит к уменьшению его электропроводности, т.е. изменению свойств от металлических к полупроводниковым и далее к диэлектрическим. Поэтому кислородное обеднение мишени будет приводить к уменьшению ее теплопроводности и способствовать перегреву и наблюдаемой структурной перестройке поверхности. Поскольку в общем случае диэлектрик имеет более высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии по сравнению с металлом, можно полагать, что при фиксированном токе источника напряжение разряда падает по мере обеднения поверхности мишени кислородом, как это наблюдается

при получении YBCO пленок. Для проверки этого предположения были проведены дополнительные эксперименты по распылению YBCO мишени в чистом аргоне, в процессе которого мишень должна заведомо терять кислород. Наблюдавшиеся при этом зависимости $U(t)$ были аналогичны зависимостям для смеси Ar(50%)/O₂. Снижение напряжения разряда U составило более 20% в течение 1 h.

Можно полагать, что в перерывах между циклами напыления происходит постепенное повышение концентрации кислорода в приповерхностной области мишени. Причиной этого является диффузия из объема, а также из окружающей атмосферы, поскольку каждый цикл напыления заканчивается напуском в реактор кислорода до давления в 1 atm. Кроме того, на величину U_1 влияет адсорбция на поверхности мишени кислорода и паров воды во время развакуумирования реактора [1]. Таким образом, значение U_1 при заданном токе разряда определяется продолжительностью перерыва между циклами напыления, значение U_2 — общим временем распыления мишени, т.е. степенью ее кислородного обеднения и глубиной обедненного слоя. Значения U_1 и U_2 постепенно уменьшаются с увеличением глубины зоны эрозии [3,4]. Через 25–30 h работы мишени в указанных режимах достигается определенная глубина этого слоя, при котором устанавливается квазистационарное состояние, когда напряжение разряда и скорость осаждения меняются слабо [3]. Уменьшение напряжения разряда приводит к уменьшению средней энергии ионов, бомбардирующих мишень. Поскольку при такой энергии ионов (≈ 100 eV) реализуется режим распыления, близкий к первичному прямому выбиванию [5], то при ее изменении на 15–20% можно ожидать заметного изменения парциальных коэффициентов распыления компонентов мишени, что, в свою очередь, приводит к наблюдаемому изменению скорости осаждения пленок. При этом важно отметить стабильность работы мишени с измененным поверхностным слоем, что и позволяет получать YBCO пленки высокого качества, но со сниженной, относительно начала эксплуатации, скоростью роста.

Полученные результаты дают основание полагать, что при получении YBCO пленок методом магнетронного напыления следует обращать особое внимание на процентное содержание компонентов газовой смеси Ar/O₂ и условия взаимодействия мишени с окружающей атмосферой. Видно, что основные характеристики магнетронного разряда и эффективность распыления YBCO мишени в большой мере зависят от состояния ее поверхности. В литературе также сообщается [6], что

на состояние поверхности YBCO мишени и на величину постоянного потенциала смещения при радиочастотном распылении влияет концентрация атомарного кислорода в плазме разряда, чувствительная к азотсодержащим и водородсодержащим примесям. В работе [7] отмечены значительные изменения ВАХ магнетронного разряда и скорости осаждения пленки оксида титана в смеси Ar/O₂ при увеличении парциального давления кислорода. В работе [8] показано повышение эффективного коэффициента распыления различных металлических мишеней в аргоне в магнетронной системе распыления на 15–25% по сравнению с моноэнергетическими ионными пучками. Этот эффект связывается с превышением распыляющего потока над ионным током, что возможно при участии в распылении быстрых нейтралов, образующихся при перезарядке ионов аргона на собственном газе.

Другими факторами, влияющими на скорость осаждения YBCO пленок, могут быть изменение коэффициента распыления материала мишени вследствие изменения рельефа поверхности, а также распыление поверхностного слоя с измененной относительно объема концентрацией элементов (рис. 2, а). Но согласно данным ВИМС-анализа поверхностный измененный слой в YBCO мишени имеет незначительную глубину. Существенные изменения поверхностной морфологии мишени в процессе магнетронного распыления действительно наблюдаются — поверхность становится более гладкой, как бы „оплавленной“. Однако влиянием этого фактора не могут быть объяснены немонотонные изменения скорости осаждения и напряжения разряда от цикла к циклу.

Таким образом, в настоящей работе показано, что основным фактором, определяющим изменения напряжения магнетронного разряда и скорости осаждения YBCO пленок, является диффузионное обеднение по кислороду и структурные изменения поверхности мишени, вызываемые радиационным и тепловым воздействием распыляющих ионов. Эти изменения происходят при распылении мишени, как в чистом аргоне, так и в смеси Ar/O₂. Для выбора оптимального отношения компонентов смеси с точки зрения наибольшей скорости осаждения и высокого качества получаемых YBCO пленок необходимы дальнейшие эксперименты, в том числе и с использованием других инертных газов (Kr, Xe).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-08-01048-а. Аналитические исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИФМ РАН.

Список литературы

- [1] *Selinder T.I., Larsson G., Helmersson U. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 22. P. 1907.*
- [2] *Воробьев А.К., Гапонов С.В., Дроздов М.Н. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 4. С. 589.*
- [3] *Дроздов Ю.Н., Мастеров Д.В., Павлов С.А., Парафин А.Е. // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 1. С. 125.*
- [4] *Мастеров Д.В., Павлов С.А., Парафин А.Е., Дроздов Ю.Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 10. С. 109.*
- [5] *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под ред. Р. Бернша. В.А. / Пер. с англ. под ред. В.А. Молчанова, М: Мир, 1984. 336 с.*
- [6] *Крупке Р., Азулэ М., Дойтчер Г. Получение пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ методом распыления. // Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. А. Гояла. М.: Изд-во ЛКИ, 2009. 432 с.*
- [7] *Комлев А.Е., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 7. С. 134.*
- [8] *Бурмакинский И.Ю., Рогов А.В. ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 1. С. 120.*